

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-089583

(43)Date of publication of application : 24.04.1987

(51)Int.Cl.

B23K 11/30
B23K 35/10

(21)Application number : 60-230373

(71)Applicant : TOSHIBA TUNGALOY CO LTD

(22)Date of filing : 16.10.1985

(72)Inventor : SHIBUKI KUNIO
AOKI AKIRA

(54) COATED ELECTRODE HAVING EXCELLENT EXFOLIATION RESISTANCE FOR WELDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To extend the life of an electrode by interposing a metal or alloy having a coefft. of thermal expansion lower than the coefft. of thermal expansion of copper between a base body consisting of copper or copper alloy and an outside layer consisting of a conductive metallic compd.

CONSTITUTION: The pure copper or copper alloy is used as the electrode base body in terms of electrical conductivity and heat conductivity. Metals such as Ti, Zr, Hf and Be or alloys contg. said metals are used as the metal having the coefft. of thermal expansion lower than the coefft. of thermal expansion of copper to be used as the intermediate layer. Metallic compds. Which are carbides such as TiC and ZrC and have high heat conductivity, electrical conductivity, m.p. and hardness are used for the metallic compd. of the outside layer. The base body from which surface stains are removed is set in a vessel, then the intermediate layer and outside layer are formed thereon by a chemical vapor deposition (CVD) method or plasma CVD method. Since the intermediate layer having the low coefft. of expansion exists, the exfoliation resistance of the coating layer is improved. The life of the electrode is thus improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-89583

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)4月24日

B 23 K 11/30
35/10

6570-4E
7362-4E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 耐剥離性にすぐれた被覆溶接用電極

⑮ 特 願 昭60-230373

⑯ 出 願 昭60(1985)10月16日

⑰ 発 明 者	渋谷 邦 夫	川崎市幸区塚越1丁目7番地	東芝タンガロイ株式会社内
⑰ 発 明 者	青 木 章	川崎市幸区塚越1丁目7番地	東芝タンガロイ株式会社内
⑰ 出 願 人	東芝タンガロイ株式会 社	川崎市幸区塚越1丁目7番地	

明 細 書

1. 発明の名称

耐剥離性にすぐれた被覆溶接用電極

2. 特許請求の範囲

(1) 鋼又は銅合金からなる基体の表面に導電性の金属化合物の外層を被覆してなる被覆溶接用電極において、前記基体と前記外層との間に鋼よりも熱膨張率の低い金属又は合金の1種からなる単層又は2種以上からなる多重層の中間層を介在させてなることを特徴とする耐剥離性にすぐれた被覆溶接用電極。

(2) 上記鋼よりも熱膨張率の低い金属又は合金は、Ti、Zr、Hf又はこれらの中の少なくとも1種を含む合金からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の耐剥離性にすぐれた被覆溶接用電極。

(3) 上記中間層は、0.01 μ m～0.5 μ mの厚さであることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の耐剥離性にすぐれた被覆溶接用電極。

(4) 上記外層は、周期律表4a、5a、6a族金属の炭化物、窒化物、炭酸化物、窒酸化物、ホウ化物及びこれらの相互固溶体の中の1種からなる単層又は2種以上からなる多重層であることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の耐剥離性にすぐれた被覆溶接用電極。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、スポット溶接及びシーム溶接などの溶接用電極に直する耐剥離性にすぐれた被覆溶接用電極に関する。

(従来の技術)

一般に、スポット溶接及びシーム溶接は、電極間に被溶接材を設置して、加圧しながら短時間給電を行ない、被溶接材と被溶接材の接触抵抗による発熱で直接溶接する方法である。この方法により溶接する場合、被溶接材の溶接部は溶接が可能になる温度まで高める必要があるのに対して、電極と被溶接材の接触部はできるだけ高温になるのを防ぐ必要がある。

BEST AVAILABLE COPY

そこで、電極としては、導電率及び熱膨張率の高い銀や銅が使用され、特に、常温又は高温での強度及び硬度の高い電極としてCd-Cu系材料、Cr-Cu系材料、Be-Cu系材料、W-Cu系材料が用いられている。

一方、被溶接材としては、一般の各種鋼材、耐食性を目的としたZnやSnをメッキした鋼材、アルミニウム合金又は銅合金などが用いられている。

これらの銅合金の電極を用いて被溶接材をスポット溶接又はシーム溶接により溶接する場合、電極と被溶接材が反応すると、電極が軟化して塑性変形するために短時間で寿命になるという問題がある。特に、ZnやSnをメッキした鋼材が被溶接材の場合には、ZnやSnのメッキ層と電極が直接接触して合金化するために電極の消耗が激しくなるという問題がある。このような問題を解決したものとして、酸化物粒子を分散させた銅合金又は銅合金の表面に炭化物、窒化物又は炭窒化物の被覆層を形成させてなる電極が特開昭58-

り被覆層が剥離し易いという問題がある。

本発明は、上述のような問題点を解決したもので、具体的には、銅又は銅合金の表面に耐熱疲労性及び密着性を高める金属又は合金の中間層と、この中間層の表面に導電性、耐溶着性及び耐摩耗性にすぐれた金属化合物の外層を被覆してなる被覆溶接用電極の提供を目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、抵抗溶接用電極、特にスポット被覆溶接用電極の検討を行なった所、銅又は銅合金の基体と金属化合物の被覆層との間に被覆層の耐剥離性を高める金属又は合金からなる中間層を介在させてなる電極が寿命を著しく向上させるという知見を得ることができたものである。この知見に基づいて本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、本発明の耐剥離性にすぐれた被覆溶接用電極は、銅又は銅合金からなる基体の表面に導電性の金属化合物の外層を被覆してなる被覆溶接用電極において、前記基体と前記外層との間に

141876号公報及び特開昭58-

141877号公報に開示されている。

(発明が解決しようとする問題点)

特開昭58-141876号公報及び特開昭58-141877号公報に開示の電極は、銅合金の表面に金属化合物の被覆層を形成させてなる電極であるために、銅合金と被溶接材との直接反応がないこと、被覆層が硬質であること及び被覆層と被溶接材が反応し難いことから耐溶着性及び耐摩耗性にすぐれた効果を発揮し、寿命向上に寄与することができたものである。しかしながら、これらの電極は、銅又は銅合金の熱膨張率に対して1/2～1/3程度の熱膨張率を有する金属化合物からなる被覆層を形成しているために、高温と冷却の繰り返しが行なわれる電極として用いられると、被覆層は熱疲労によりクラックが発生して剥離し、寿命に達してしまうという問題がある。また、これらの電極は、被覆層と銅合金との密着性が劣るために被覆層と銅合金との密着性が悪く、被溶接材の取り付け及び取り外しによる衝撃によ

銅よりも熱膨張率の低い金属又は合金の1種からなる単層又は2種以上からなる多重層の中間層を介在させてなることを特徴とするものである。

本発明における基体は、導電率及び熱伝導率から判断すると純銅が好ましく、引張り強さ、降伏点及び硬さから判断すると、例えばCd、Ag、Ni、Cr、Be、Si、Co、Ti、P、W又は微量の酸素を含有した銅合金が好ましい。これらの基体の表面に被覆する銅よりも熱膨張率の低い金属又は合金とは、例えばTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Be、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Sb、Os、Ir、Pt、Au又はこれらの金属を含有した合金がある。これらの銅よりも熱膨張率の低い金属又は合金は、外層の種類によって異なるが、特にTi、Zr、Hf又はこれらの中の少なくとも1種を含む合金にすると基体と中間層及び中間層と外層との接合強度が高く、被覆層の耐剥離性がすぐれるので好ましい。銅よりも熱膨張率の低い金属又は合金の1種又は2種以上からなる中間層

は、外層の種類又は被溶接材の種類並びに用途によって異なるが、スポット溶接用電極として繰り返しの連続作業に用いる場合は、特に、 $0.01\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ の厚さにすると被覆層の耐剥離性にすぐれるので好ましい。これらの中間層の表面に被覆する外層は、高熱伝導率、高導電率、高融点、高硬度及び高温における降伏点の低下が少なく、しかも被溶接材とできるだけ反応しないような金属化合物が好ましく、例えば、周期律表4a, 5a, 6a族金属の炭化物、窒化物、炭酸化物、窒酸化物、ホウ化物及びこれらの相互固溶体の中の1種からなる単層又は2種以上からなる多重層にすることができる。具体的に示すと、例えば TiC , ZrC , HfC , VC , NbC , TaC , Cr_3C_2 , Mo_2C , WC , TiN , ZrN , HfN , VN , NbN , TaN , CrN , TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , VB_2 , NbB_2 , TaB_2 , CrB_2 , Mo_2B_3 , W_2B_3 , WB , $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$, $\text{Ti}(\text{C}, \text{O})$, $\text{Ti}(\text{N}, \text{O})$.

る。

本発明の耐剥離性にすぐれた被覆溶接用電極は、次のような製造方法によって作製することができる。まず、銅又は銅合金からなる基体の表面を必要に応じて研削、研摩又はラッピングなどの加工を施した後、蒸留水、中性洗剤又は有機溶剤などの洗浄液による方法、これらの洗浄液でもって蒸気洗浄、超音波洗浄する方法もしくは腐食液でエッチングする方法などによって基体の表面の汚れを除去し、次いで、基体を反応容器内にセットして化学蒸着法(CVD法)、プラズマCVD法又は物理蒸着法(PVD法)により基体の表面に中間層及び外層を形成する。

中間層及び外層をCVD法により形成する場合は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン又はタングステンのハロゲン化物、例えば、

TiCl_4 , TaCl_5 , WCl_6 , WF_6 などから選定したものと CH_4 , NH_3 , H_2 , N_2 , C_2H_2 , N_2O , H_2O , CO 。

$\text{Ti}(\text{C}, \text{N}, \text{O})$, $(\text{Ti}, \text{Zr})\text{C}$, $(\text{Ti}, \text{Zr})(\text{C}, \text{N})$, $(\text{Ti}, \text{Ta})\text{C}$, $\text{Ti}(\text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{B})$, $(\text{Ti}, \text{Ta}, \text{W})\text{C}$ などを挙げることができる。これらの外層は、化学量論的組成又は非化学量論的組成でもよく、特に、外層の耐熱疲労性及び外層と被溶接材との耐溶着性を高める必要がある用途には

$(\text{Ti}, \text{Ta})(\text{C}, \text{N})$,

$(\text{Ti}, \text{Ta})(\text{N}, \text{O})$ 又は $(\text{Ti}, \text{Ta})\text{N}$ が好ましい。

本発明の耐剥離性にすぐれた被覆溶接用電極は、基体の種類、中間層の種類及び外層の種類を各種組み合わせることができるが、特に、中間層と外層が同じ金属元素を含有している組み合わせ、例えば中間層がTiからなり、外層がTiNである場合には、中間層及び外層の耐剥離性がすぐれるものである。また、中間層及び外層からなる被覆層の厚さは、溶接用電極の用途によって少し異なるが、耐熱疲労性、耐溶着性及び耐剥離性から $0.5\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ にするのが好ましいものである。

CO , O_2 , Ar , BCl_3 などから選定したガス中で行なうことができる。一般に、CVD法により被覆層を形成する場合は、割合高温で処理する必要があるが、基体の融点が低くて熱的変形を考慮する必要があるために $700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 程度で処理するのが望ましい。尚、この場合は、被覆処理後に熱処理を行なうのが望ましい。工業的には、基体の熱的変形の問題及び中間層の形成から外層の形成への製造工程の問題からCVD法よりもプラズマCVD法又はPVD法で行なう方法が望ましい。

プラズマCVD法による場合は、プラズマを発生させながらCVD法で用いると同じ出発原料ガスで $200^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ の温度により被覆層の形成を行なうことができる。

PVD法による場合は、スパッタ法、イオンプレーティング法又は真空蒸着法によって行なうことができる。具体的には、例えば、グロー放電を発生させた反応容器内で目的の中間層を形成するための金属、合金又はその混合物を蒸発イオン化

させた後、次いで、外層を形成するための金属、合金又は混合物を蒸発イオン化させながら不活性ガス、 H_2 、 N_2 、 NH_4 、 C_2H_2 、 N_2O 、 CH_4 、 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 O_2 などのガスを反応容器内に導入する。このようなPVD法により中間層及び外層を形成する場合は、100℃～650℃で処理するのが望ましい。

(作用)

本発明の耐剥離性にすぐれた被覆溶接用電極は、基体と外層との間に介在させた中間層が高温と冷却の繰り返しによって生じる歪みの緩和作用をするのと、更に中間層が外層と基体の密着性を高める媒介的作用をしていることから被覆層の耐剥離性が著しくすぐれているものである。また、外層が、特に周期律表4a、5a、6a族の金属化合物である場合は、被溶接材との耐溶着性及び耐摩耗性にすぐれるものになる。

(実施例)

実施例1

Cu合金(99%Cu-1%Cu)製のスポッ

ト(s/m²)を被溶接材として、スポット溶接試験を行った結果、本発明品No1は51,000点で正常摩耗により寿命となったのに対して、比較品No1は3,000点で被覆層の剥離した摩耗状態によって寿命となった。

実施例2

実施例1と同じ基体を用いて、実施例1と同様の工程を経て第1表に示したような本発明品と比較品を作製した。この第1表に示した本発明品と比較品を用いて、実施例1で行なったと同様のスポット溶接試験を行ない、その結果を第1表に併記した。

以下余白

ト溶接用キャップ(16φ×23mm、先端径6φ)からなる基体の表面を洗浄及び乾燥後、イオンブレーティング装置の反応容器内に設置し、この反応容器内を真空排気し、200℃に昇温して0.15 TorrのArガスで10分間基体をボンバードした。次いで、基体に100Vの負のバイアス電圧をかけながらTiインゴットをEBガンで6KV、0.4Aの条件で蒸発イオン化させることによって、基体の表面に0.1μm厚さのTiからなる中間層を被覆し、次に、 N_2 ガスを 9.5×10^{-4} Torrまで導入した中にTiを蒸発イオン化して、中間層の表面に1μm厚さのTiNからなる外層を被覆することによって本発明品No1を作製した。

比較として、上記製造工程の内、Tiからなる中間層の被覆工程を省略して、基体の表面に1μm厚さのTiNを被覆してなる比較品No1を作製した。

本発明品No1と比較品No1を用いて、厚さ0.8mmの合金化亜鉛メッキ鉄板(Zn量40

材料番号	被覆層		組成	厚さ(μm)	組織	厚さ(μm)	剥離回数
	外	中	厚さ(μm)	厚さ(μm)	厚さ(μm)	厚さ(μm)	厚さ(μm)
2	TiN		1	0.5	Ti	0.5	45,000
3	Ti(N,O)		1	0.1	"	0.1	55,000
4	"		1	0.5	"	0.5	48,000
5	"		2	0.1	"	0.1	50,000
6	"		2	0.5	"	0.5	43,000
7	(Ti,Ta)N		1	0.2	"	0.2	51,000
8	(Ti,Ta)(N,O)		1	"	"	"	53,000
9	(Ti,Ta,W)(C,N)		1	"	"	"	56,000
2	TiN		1				50,500
3	Ti(N,O)		1				35,000
4	(Ti,Ta)N		1				31,000
本発明品							
比較品							

(発明の効果)

本発明の耐剥離性にすぐれた被覆溶接用電極は、被溶接材との耐溶着性がすぐれているのと、被覆層の耐剥離性が著しくすぐれていることからスポット溶接やシーム溶接などの抵抗溶接に使用する溶接用電極として用いると従来 of 被覆溶接用電極と比較して20%~70%の寿命が向上するという効果を発揮することができる産業上有用な被覆溶接用電極である。

特許出願人 東芝タンガロイ株式会社